



JP1993217420A

1993-8-27

#### Bibliographic Fields

##### Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平5-217420

(43)【公開日】

平成5年(1993)8月27日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 217420

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) August 27 days

##### Public Availability

(43)【公開日】

平成5年(1993)8月27日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) August 27 days

##### Technical

(54)【発明の名称】

導電性ペースト

(54) [Title of Invention]

ELECTRICALLY CONDUCTIVE PASTE

(51)【国際特許分類第5版】

H01B 1/16 Z 7244-5G

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C09D 5/24 PQW 7211-4J

H01B 1/16 Z 724 4- 5G

// H01B 1/20 A 7244-5G

C09D 5/24 PQW 721 1- 4J

【請求項の数】

//H01B 1/20 A 724 4- 5G

4

[Number of Claims]

4

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

4

4

##### Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平4-17961

Japan Patent Application Hei 4 - 17961

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成4年(1992)2月4日

1992 (1992) February 4 days

##### Parties

###### Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000004455  
**【氏名又は名称】**  
 日立化成工業株式会社  
**【住所又は居所】**  
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

000004455  
**[Name]**  
**HITACHI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-5794 )**  
**[Address]**  
 Tokyo Prefecture Shinjuku-ku Nishishinjuku 2-1-1

**Inventors**

(72)【発明者】  
**【氏名】**  
 山本 和徳  
**【住所又は居所】**  
 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
 工業株式会社下館研究所内

(72)【発明者】  
**【氏名】**  
 七海 憲  
**【住所又は居所】**  
 茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
 工業株式会社下館研究所内

(72) [Inventor]  
**[Name]**  
 Yamamoto Kazunori  
**[Address]**  
 Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Ogawa No.  
 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794 )  
 Shimodate research laboratory

(72) [Inventor]  
**[Name]**  
 Nanaumi law  
**[Address]**  
 Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Ogawa No.  
 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794 )  
 Shimodate research laboratory

**Agents**

(74)【代理人】  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】**  
 若林 邦彦

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]  
**[Patent Attorney]**  
**[Name]**  
 Wakabayashi Kunihiko

**Abstract**  
(57)【要約】  
**【目的】**

**(57) [Abstract]**

**[Objective]**  
 As migration and oxidative degradation of conductive  
 component are controled, soiling prevention of work  
 environment is measured with removal of organic vehicle.

**【構成】**  
 粒子表面に銀成分が多く粒子内部に銅成分を  
 多くした金属化粒子を、アクリレート類と熱硬化  
 性樹脂とからなる有機ビヒクル中に分散させる。

**[Constitution]**  
 silver component to be many disperses metalation particle  
 which makes copper component many in particle internal, in  
 organic vehicle which consists acrylate and of thermosetting  
 resin in particle surface.

**Claims**  
**【特許請求の範囲】**

**[Claim(s)]**

## 【請求項 1】

粒子表面に銀成分が多く粒子内部に銅成分を多くした金属化粒子を、アクリレート類と熱硬化性樹脂とからなる有機ビヒクル中に分散させたことを特徴とする導電性ペースト。

## 【請求項 2】

有機ビヒクルが、紫外線又は電子線で硬化するものである請求項 1 記載の導電性ペースト。

## 【請求項 3】

アクリレート類が、常温で液状を示すアクリレート類であり、ラジカル重合開始剤を含有するものである請求項 1 または 2 記載の導電性ペースト。

## 【請求項 4】

熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂またはフェノール樹脂である、請求項 1 記載の導電性ペースト。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は電子材料用の導電性ペーストに関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、市販されている導電性ペーストは、導電性成分として銀、銅、パラジウム、金、白金等の金属粉末及び酸化第二スズ等の金属酸化物粉末が用いられているが、銀を用いた導電性ペーストは銀がマイグレーションを起こしやすいため絶縁不良の発生率が高く、銅を用いた導電性ペーストは銅の酸化が起こりやすいため導電性が低下する傾向が強かった。

また、パラジウム、金、白金等の金属粉末は非常に高価であり、金属酸化物粉末は導電性に劣るという問題点があった。

さらに、ペースト化するために用いる有機ビヒクルは、導電性の発現のために本質的に必要なものではないため、実用段階では系外に除去しなければならず、作業環境を汚染する原因の一つにもなり得るものであった。

## [Claim 1]

silver component to be many dispersing metalation particle which makes copper component manyin particle internal, in organic vehicle which consists acrylate and of thermosetting resin in particle surface, electrically conductive paste. which becomes and makes feature

## [Claim 2]

organic vehicle, electrically conductive paste. which is stated in Claim 1 which is somethingwhich is hardened with ultraviolet light or electron beam

## [Claim 3]

acrylate, with acrylate which show liquid state with ambient temperature, the electrically conductive paste. which is stated in Claim 1 or 2 which is something which contains radical polymerization initiator

## [Claim 4]

thermosetting resin is epoxy resin or phenolic resin, electrically conductive paste. which is stated in the Claim 1

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Field of Industrial Application]

this invention is something regarding electrically conductive paste for electronic material.

## [0002]

## [Prior Art]

Presently, as for electrically conductive paste which is marketed, silver, copper, palladium, gold, platinum or other metal powder and ditin oxide or other metal oxide powder are used as conductive component, but silver migration to happen damaged the electrically conductive paste which uses silver easily and incidence rate of insulating deficiency was high,oxidation of copper to happen damaged electrically conductive paste which uses the copper easily tendency where electrical conductivity decreases was strong.

In addition, palladium, gold, platinum or other metal powder very with expensive , metal oxide powder had problem that is inferior to electrical conductivity.

Furthermore, because it is not something which is necessaryessentially for revealing electrical conductivity, with practical step you must remove organic vehicle which is used in order making into paste to do, in outside the system, thosewhich can become also one of cause which pollutes work environment.

## [0003]

## 【問題を解決するための手段】

本発明はこれらの欠点を解決するもので、導電性成分のマイグレーション及び酸化劣化を抑制すると共に、有機ビヒクルの除去による作業環境の汚染防止を目的とした導電性ペーストを提供するものである。

本発明における導電性ペーストは、導電性を担う金属化粒子として、粒子表面に銀成分が多く粒子内部に銅成分が多い傾斜機能材料を用い、これをアクリレート類と熱硬化性樹脂成分とからなる有機ビヒクル中に分散させてなるものである。

本発明に用いる金属化粒子は、銀と銅の固溶体であって、粒子表面に銀成分が多く粒子内部に銅成分を多くした傾斜機能材料である。

## [0004]

本発明に用いるアクリレート類は、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ポリエチレンジコールモノアクリレート、ポリエチレンジコールモノメタクリレート、ポリプロピレンジコールモノアクリレート、ポリプロピレンジコールモノメタクリレート等の一官能性アクリレート及びエチレンジコールジアクリレート、エチレンジコールジメタクリレート、ポリエチレンジコールジアクリレート、ポリエチレンジコールジメタクリレート、ポリプロピレンジコールジメタクリレート、ポリプロピレンジコールジメタクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリウレタンメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の多官能性アクリレート等が挙げられるが、常温で固体状態を示すポリマのアクリレートを用いる場合には常温で液体状態を示すアクリレート類を併用することが必要となる。

## [0005]

また、これらの一官能性アクリレート及び多官能性アクリレートの中では、それぞれ二種類以上併用しても構わない。

## [0003]

## [Means to Solve the Problems]

this invention being something which solves these deficiency, as you control the migration and oxidative degradation of conductive component, is something which offers electrically conductive paste which designates soiling prevention of work environment as objective with removal of organic vehicle.

electrically conductive paste in this invention this dispersing in organic vehicle which consists the acrylate and of thermosetting resin component making use of functional gradient material where the copper component is many in particle internal to particle surface as metalation particle which bears the electrical conductivity, silver component to be many, is something which becomes.

As for metalation particle which is used for this invention, with solid solution of silver and copper, silver component to be many is functional gradient material which makes copper component many in particle internal in particle surface.

## [0004]

As for acrylate which are used for this invention, you can list acrylic acid, methacrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, n-butyl acrylate, isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, n-butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, polyethylene glycol mono acrylate, polyethylene glycol mono methacrylate, polypropylene glycol mono acrylate, polypropylene glycol mono methacrylate or other monofunctional acrylate and ethyleneglycol diacrylate, ethyleneglycol dimethacrylate, polyethylene glycol diacrylate, polypropylene glycol dimethacrylate, polypropylene glycol diacrylate, polyurethane acrylate, polyurethane methacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,6-hexanediol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate or other polyfunctionality acrylate etc, but when acrylate of polymer which shows the solid state with ambient temperature is used acrylate which show liquid state with the ambient temperature are jointly used become necessary.

## [0005]

In addition, these monofunctional acrylate and in polyfunctionality acrylate, two kinds or more it is possible to jointly use respectively.

さらに、アクリレート類の系外への揮発を抑制するため、アクリレート類の反応を進めるラジカル重合開始剤の併用が必要である。

ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ系ラジカル重合開始剤、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド等の過酸化物系ラジカル重合開始剤及び過硫酸塩-ポリアミン系、有機ハライド-0価遷移金属系等のレドックス系ラジカル重合開始剤を用いる。

また、これらのラジカル重合開始剤を二種類以上用いてもかまわない。

#### 【0006】

本発明に用いるエポキシ樹脂は、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂などのフェノール類のグリシジルエーテルであるエポキシ樹脂(フェノール型エポキシ樹脂)や脂環式エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、ハロゲン化エポキシ樹脂、可とう性エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂等であり、エポキシ樹脂ならば何を用いてもかまわない。

具体的なフェノール型エポキシ樹脂として、エピコート-152、154(油化シェルエポキシ社製、商品名)等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、エピコート-180S65(油化シェルエポキシ社製、商品名)等のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エピコート-815、828、1001、1002、1004、1007(油化シェルエポキシ社製、商品名)等のビスフェノール型エポキシ樹脂等がある。

多官能エポキシ樹脂としては、TEPIC(日産化学(株)製、商品名)等が挙げられる。

エポキシ化ポリブタジエンとしては、BF-1000(アデカアーガス社製、商品名)、R-45EPI(出光石油化学社製、商品名)等が挙げられる。

#### 【0007】

これらのエポキシ樹脂は、単独で又は二種類以上混合して用いても構わない。

また、エポキシ樹脂の硬化促進剤を添加することは、導電性ペーストを使用する際の作業性を高めるのに有効であるため好ましい。

硬化促進剤としては、ピペリジン、トリエタノール

Furthermore, in order to control volatilization to outside the system of acrylate, combined use of radical polymerization initiator which advances reaction of the acrylate is necessary.

As radical polymerization initiator, 2 and 2'-azobisisobutyronitrile, 1,1'-azobis(1-cyclohexane carbonitrile) or other azo type radical polymerization initiators, dicumyl peroxide, di-t-butyl peroxide or other peroxide radical polymerization initiator and persulfate-polyamine system, organic halide-nonvalent transition metal or other redox system radical polymerization initiator is used.

In addition, two kinds or more using these radical polymerization initiators, you are not concerned.

#### 【0006】

If epoxy resin which is a glycidyl ether of phenol novolac type epoxy resin, cresol novolac type epoxy resin, resol type epoxy resin, bisphenol type epoxy resin or other phenols (phenol type epoxy resin) and it is, a epoxy resin with such as alicyclic epoxy resin, epoxidized polybutadiene, halogenated epoxy resin, flexibility epoxy resin, polyfunctional epoxy resin, making use of what you are not concerned epoxy resin which is used for this invention.

As exemplary phenol type epoxy resin, there is a Epikote-152, 154 (Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) supplied, tradename) or other phenol novolac type epoxy resin, Epikote-180S65 (Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) supplied, tradename) or other ortho cresol novolac type epoxy resin, Epikote-815, 828, 1001, 1002, 1004, 1007 (Yuka Shell Epoxy K.K. (DB 69-068-8882) supplied, tradename) or other bisphenol type epoxy resin etc.

As polyfunctional epoxy resin, you can list TEP IC (Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make, tradename) etc.

As epoxidized polybutadiene, BF-1000 (Adeka Argus K.K. (DB 70-137-6469) supplied, tradename), you can list R-45 European Patent I (Idemitsu Petrochemical Co. Ltd. (DB 69-054-8953) supplied, tradename) etc.

#### 【0007】

Or two kinds or more mixing with alone, it is possible to use these epoxy resin.

In addition, to add curing promoter of epoxy resin, when using electrically conductive paste, although workability is raised, it is desirable because it is effective.

As curing promoter, piperidine, triethanolamine,

アミン、トリエチルアミン、ピリジン等の第三級アミン類又は 2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類が挙げられる。

また、本発明に用いるフェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂又は必要に応じて変性したノボラック型フェノール樹脂及びレゾール型フェノール樹脂又は必要に応じて変性したレゾール型フェノール樹脂が挙げられる。

ノボラック型フェノール樹脂を用いる場合には、エポキシ樹脂、ヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤を添加する必要がある。

【0008】

【作用】

導電性ペーストの構成成分として、反応性溶剤と傾斜機能材料である金属化成分粒子を使用することにより、導電性物質のマイグレーション及び酸化劣化が抑制できると共に、有機ビクルの除去による作業環境の汚染防止が可能となる。

【0009】

【実施例】

実施例 1

表 1 に示す導電性ペーストを使用して印刷配線板のスルーホールを接合し、絶縁性能評価試験及び外観試験を行った。

比較例 1, 2

比較例には通常、一般に用いられている銀粒子を用いアクリレート類を添加しない粘結剤を用いた場合の特性を示す。

【0010】

【表 1】

triethylamine、 pyridine or other tertiary amines or you can list 2 -methyl imidazole、 2- ethyl imidazole、 2- phenyl imidazole、 4- methyl imidazole、 2- ethyl-4- methyl imidazole or other imidazoles.

In addition, novolac type phenolic resin or novolac type phenolic resin and resol type phenolic resin or according to need modified which according to need modified are done you can list resol type phenolic resin which is done as phenolic resin which is used for this invention.

When novolac type phenolic resin is used, it is necessary to add epoxy resin、 hexamethylene tetramine or other curing agent.

【0008】

【Working Principle】

As you can control migration and oxidative degradation of electrically conductive substance as ingredient of electrically conductive paste, by using metalation component particle which is a reactivity solvent and a functional gradient material, soiling prevention of work environment becomes possible with removal of the organic vehicle.

【0009】

【Working Example(s)】

Working Example 1

Using electrically conductive paste which is shown in Table 1, it connected through hole of printed circuit board, did insulating performance appraisal test and external appearance test.

Comparative Example 1, 2

Usually, characteristic when thickener which does not add acrylate making use of silver particle which is used generally is used is shown in the Comparative Example .

【0010】

【Table 1】

## 導電性ペーストの構成及び印刷配線板の特性

項目	実施例1	実施例2	比較例
導電性ペースト	導電性物質 傾斜機能材料 (20)	同 左	銀 (20)
アクリレート類	ポリエチレングリコールジメタクリレート (60)	同 左	な し
	メチルメタクリレート (40)	同 左	な し
重合開始剤	1,1' - アゾビスイソブチロニトリル (1)	同 左	な し
	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (100)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (100)	同 左
硬化促進剤	2-エチル-4-メチルイミダゾール (1)	同 左	同 左
	有機ビヒクル	な し	酢酸エチル (200)

特徴	絶縁性能 [85°C 85%20V, 2000h]	10 <sup>9</sup> Ω	10 <sup>9</sup> Ω	10 <sup>7</sup> Ω 以下
	銀マイグレーション	な し	な し	発 生
	ビヒクルによる環境汚染	な し	な し	有 り

【0011】

表 1 の実施例と比較例から明白なように、本発明により導電性物質のマイグレーション性が抑制され、絶縁材料の絶縁性能を向上させると共に、有機ビヒクルの除去による作業環境の汚染が防止できた。

【0012】

[0011]

From Working Example and Comparative Example of Table 1 clear way, migration of electrically conductive substance was controled by this invention, as it improves, pollution of the work environment could prevent insulating performance of insulating material with removal of organic vehicle.

[0012]

【発明の効果】

本発明の導電性ペーストは、絶縁材料の絶縁信頼性を高めると共に、作業環境の汚染を防止させることができ、その工業的価値は大である。

[Effects of the Invention]

As insulating reliability of insulating material is raised, prevents pollution of the work environment be able to do electrically conductive paste of this invention, industrial value islarge.